ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 NOVEMBRE 1920.

PRÉSIDENCE DE M. Henri DESLANDRES.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** adresse les félicitations de l'Académie à M. *Ch.-Ed. Guillaume* qui vient de recevoir le prix Nobel de Physique.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Les gaz rares des gaz naturels d'Alsace-Lorraine.* Note [1] de MM. **Charles Moureu** et **Adolphe Lepape.**

1. Au cours de l'étude systématique des mélanges gazeux naturels, que nous poursuivons sous les auspices de la Commission de l'Hélium, nommée par M. le Ministre de la Marine, en juin 1919, nous avons eu l'occasion d'examiner quelques gaz naturels d'Alsace-Lorraine qui offrent une très grande variété d'origine et de composition.

Nos expériences ont porté sur cinq gaz des mines de pétrole de Péchelbronn (Bas-Rhin), un gaz des mines de potasse de Wittelsheim (Haut-Rhin), un grisou des mines de houille de Sarre-et-Moselle (Moselle) et deux gaz spontanés de sources minérales, dont l'un, très riche en azote (Niederbronn, Bas-Rhin) et l'autre, très riche en anhydride carbonique (Soulzmatt, Haut-Rhin).

Pour chacun de ces gaz, nous nous sommes surtout attachés à l'étude de l'*azote brut* (azote + gaz rares).

2. Les échantillons ont été recueillis par M. Lepape lui-même [2], par déplacement d'eau, dans des flacons de verre (750^{cm^3}) et à l'abri rigoureux du contact de l'air [3].

---

[1] Séance du 2 novembre 1920.

[2] Sauf un gaz des mines de pétrole de Péchelbronn (sondage n° 2183), qui nous a été envoyé par M. P. de Chambrier, directeur.

[3] Aux mines de potasse de Wittelsheim, les dégagements gazeux, souvent très

Chaque gaz a été traité, en principe, suivant les méthodes analytiques que nous avons fait connaître [1] et qui ont pour but de déterminer, successivement, l'anhydride carbonique, l'oxygène, les gaz combustibles (en bloc), l'azote, les gaz rares légers (hélium + néon) et les gaz rares lourds (argon + krypton + xénon).

COMPOSITION CENTÉSIMALE, EN VOLUMES, DE QUELQUES GAZ NATURELS D'ALSACE-LORRAINE.

Origine.	Date du prélèvement.	Anhydride carbonique.	Oxygène.	Gaz combustibles (en bloc).	Azote.	Gaz rares en bloc.	Gaz rares Argon + traces de Kr et Xe.	Gaz rares Hélium + traces de Ne.
			I. Mines de pétrole de Péchelbronn.					
1. Puits n° I (soufflard).	2-8-1919	traces	néant	98,40	1,56	0,040	0,032	0,008
2. Sondage n° 457.......	2-8-1919	1,49	néant	89,25	9,09	0,169	0,154	0,015
3. » 2141........	1-8-1919	faibles tr.	néant	98,98	1,00	0,020	0,017	0,003
4. » 2183,.......	18-5-1920	0,51	néant	98,10	1,36	0,023	0,019	0,004
5. » 1265 (source therm.) [2].	1-8-1919	26,05	néant	6,77	65,31	1,87	0,78	1,09
			II. Mines de potasse de Wittelsheim.					
6. Fosse Théodore.......	6-8-1919	0,60	néant	96,67	2,69	0,038	0,029	0,0085
			III. Mines de houille de Sarre-et-Moselle.					
7. Puits n° V (soufflard).	5-8-1919	0,67	néant	98,26	1,047	0,018	0,0155	0,002
			IV. Sources minérales.					
8. Niederbronn.........	3-8-1919	5,16	néant	néant	92,15	2,69	1,01	1,68
9. Soulzmatt (source Communale)...........	5-8-1919	96,16	0,12	non rech.	3,71	0,011	0,0104	0,0006
Air atmosphérique (à titre de comparaison)......	»	0,0003	20,99	0,0001	78,03	0,935	0,933	0,00235 [3]

Dans les recherches actuelles, ces diverses déterminations (sauf la recherche des traces d'anhydride carbonique par l'eau de baryte et la recherche et le dosage de l'oxygène au moyen du pyrogallate de potasse, qui se font sur la cuve à mercure)

éphémères, sont provoqués par le forage de trous de sonde d'environ 3^m de profondeur. Après une dizaine d'essais infructueux, un forage a fourni un dégagement gazeux qui s'est maintenu sous pression le temps suffisant pour recueillir environ 1500^{cm^3} de gaz tout à fait exempt d'air.

(1) Ch. Moureu, *Recherches sur les gaz rares des sources thermales* (*Journ. de Chimie physique*, t. XI, p. 63. 1913). — Ch. Moureu et A. Lepape, *Les gaz rares des grisous* (*Annales des Mines*, mai 1914; *Annales de Chimie*, septembre-octobre 1915 et janvier-février, mai-juin 1916).

(2) La composition de ce gaz a déjà été déterminée, en 1912, par E. Czako (*Beiträge zur Kenntins natürlischer Gasausstramüngen*, Karlsruhe, 1913), qui a trouvé : CO^2 : 47,75 pour 100; O^2 : 0,10 pour 100; CH^4 : 5,65 pour 100; $N^2(+Ar)$: 46,17 pour 100; He : 0,38 pour 100. Nous ne nous expliquons pas les divergences très importantes que ces résultats présentent avec les nôtres.

(3) Le mélange hélium-néon de l'air contient 3 parties de néon pour une d'hélium.

ont été effectuées dans un appareil unique, tout en verre soudé, qui nous a permis d'opérer, dans le cas des gaz très pauvres en azote brut, sur un volume de gaz naturel beaucoup moindre (environ 200^{cm^3}) que dans nos études antérieures. Cet appareil comprend *une série de circuits indépendants*, où sont disposés les tubes à réactifs (potasse, anhydride phosphorique, oxyde de cuivre, calcium, charbon de noix de coco) destinés à absorber un ou plusieurs des constituants du gaz étudié.

Dans certains cas, où le volume des gaz rares résiduels ne s'est élevé qu'à quelques millimètres cubes, nous avons pu, cependant, fractionner et mesurer ces faibles quantités de matière, grâce à un dispositif très simple, imaginé par M. Lepape, et dont l'organe principal est une jauge de Mac Leod à robinet, dont le tube manométrique porte une trompe à mercure ([1]).

3. Nous avons réuni dans le Tableau ci-contre les résultats de nos déterminations, en exprimant la composition centésimale, en volumes, des mélanges gazeux naturels, supposés secs, que nous avons étudiés.

Les renseignements que nous avons pu obtenir sur le débit gazeux de certaines de ces sources de gaz naturels ([2]) permettent de calculer, à l'aide des chiffres précédents, les volumes des gaz rares dégagés annuellement ([3]) par ces sources :

DÉBITS GAZEUX (en mètres cubes par an).

Origine.	Gaz naturel.	Argon.	Hélium.
I. *Mines de pétrole de Péchelbronn :*			
	m³	m³	m³
1. Sondage n° 2141	47815	8	1,4
2. » 2183	120000	22,8	4,7
3. » 1266 (source thermale)..	3504	27	37,9
II. *Mines de houille de Sarre-et-Moselle :*			
Ensemble des dégagements de grisou....	31536000	4800	725

4. Ces nouveaux résultats expérimentaux viennent confirmer en tous points les conclusions déduites de nos recherches antérieures sur les gaz

---

([1]) Pour l'exécution de ces laborieuses et délicates expériences, nous avons été très intelligemment aidés par M. M. Geslin, que nous remercions ici très cordialement.

([2]) Les débits gazeux du sondage n° 2141 et de la source thermale de Péchelbronn ont été mesurés, à notre demande, par les soins de M. de Chambrier, directeur général des mines et usines de Péchelbronn. A propos du sondage n° 2183, cf. P. DE CHAMBRIER, *La source de pétrole jaillissante de Péchelbronn* (*Bull. de la Soc. d'Encour. pour l'Ind. nat.*, juillet-août 1920).

([3]) Observons qu'il est pratiquement impossible d'évaluer exactement les débits annuels de ces dégagements gazeux éphémères et variables; les chiffres que nous indiquons représentent seulement l'ordre de grandeur (sauf pour la source thermale de Péchelbronn, dont le débit gazeux est sensiblement constant).

rares des gaz naturels (70 gaz de sources thermales, 5 grisous et 1 gaz volcanique) ([1]).

a. Au point de vue qualitatif, nous constatons, dans les gaz naturels d'Alsace-Lorraine, la *présence constante de l'azote et des cinq gaz rares* ([2]) et, sauf dans le gaz de la source de Soulzmatt, l'*absence constante de l'oxygène* ([3]).

b. Au point de vue quantitatif, si nous envisageons la composition de l'*azote brut* (azote + gaz rares), nous observons que les relations établies par nous antérieurement et qui concernent les rapports mutuels entre les proportions de l'azote et des gaz rares sont également vérifiées.

Voici, en effet, les divers rapports que nous avons pu calculer :

RAPPORTS MUTUELS DES PROPORTIONS, EN VOLUMES, DE L'AZOTE ET DES GAZ RARES POUR LES GAZ NATURELS D'ALSACE-LORRAINE.

Origine du gaz naturel.	Profondeur.	$\frac{Ar}{N_2} \cdot 10^2$.	$\frac{\left(\frac{Ar}{N_2}\right)_{gaz}}{\left(\frac{Ar}{N_2}\right)_{air}}$.	$\frac{He}{N_2} \cdot 10^2$.	$\frac{\left(\frac{He}{N_2}\right)_{gaz}}{\left(\frac{He}{N_2}\right)_{air}}$.	$\frac{He}{Ar}$.	$\frac{\left(\frac{He}{Ar}\right)_{gaz}}{\left(\frac{He}{Ar}\right)_{air}}$.
I. *Mines de pétrole de Péchelbronn.*							
1. Puits n° I (soufflard) ..	162 m	2,010	1,681	0,533	770	0,265	457
2. Sondage n° 457.......	140	1,700	1,422	0,164	237	0,096	166,5
3. » 2141.......	353	1,724	1,443	0,295	426	0,167	288
4. » 2183.......	435	1,418	1,187	0,290	419	0,204	353
5. » 1266 (source thermale)...........	940	1,194	1	1,670	2412	1,389	2394
II. *Mines de potasse de Wittelsheim.*							
6. Fosse Théodore........	550	1,093	0,914	0,326	472	0,299	515
III. *Mines de houille de Sarre-et-Moselle.*							
7. Puits n° V (soufflard) ..	475	1,492	1,248	0,228	322	0,149	257
IV. *Sources minérales.*							
8. Niederbronn	»	1,096	0,916	1,823	2634	1,664	2869
9. Soulzmatt (source Communale).............	»	2,965	2,480	0,0165	23,8	0,0055	9,5
Air atmosphérique.......	»	1,195	1	$6,92.10^{-4}$	1	$5,8.10^{-4}$	1

([1]) Voir les publications générales citées ci-dessus.

([2]) Avant nos recherches, l'hélium et le néon avaient déjà été mis en évidence dans un gaz de mine de potasse (Leopoldshall, He : 0,17 pour 100), par Erdmann (*Kali*, t. 4, 1910, p. 137) et dans deux gaz de pétrole de Péchelbronn, par E. Czako (*op. cit.*).

([3]) Ainsi que nous le montrerons bientôt, tous les gaz thermaux très riches en anhydride carbonique contiennent *normalement* de l'oxygène. A cet égard, le gaz spontané de la source de Soulzmatt est donc soumis également à la règle généralement observée.

On voit que le rapport argon-azote ne varie (lorsqu'on prend pour unité sa valeur pour l'air) qu'entre 0,91 et 2,48, limites relativement étroites et d'ailleurs comprises entre les valeurs extrêmes (0,64 — 2,85) précédemment trouvées ([1]).

Toutes données nous font encore défaut sur les proportions de néon, de krypton et de xénon qui existent dans les gaz d'Alsace-Lorraine, mais nous pouvons affirmer que ces proportions sont négligeables vis-à-vis de celles de l'argon : elles sont donc très petites, et l'on ne saurait douter que les rapports krypton-argon, xénon-argon et xénon-krypton ne doivent se conformer, pour ces gaz, à la loi de constance que nous avons antérieurement établie.

Quant à l'hélium, nous constatons, ici comme partout ailleurs, la *grande variabilité* des rapports hélium-azote (23,8 à 2,634) et hélium-argon (9,5 à 2,869). Pour ce dernier rapport, les valeurs extrêmes observées jusqu'ici sont 7,49 (Grisy, source n° 2) et 31,095 (grisou de Mons).

Ces observations, qui tirent leur principale valeur de la variété d'origine et de composition des gaz étudiés, élargissent donc singulièrement la base expérimentale de la loi de constance que nous avons formulée relativement à la composition qualitative et quantitative de l'azote brut des gaz naturels. Pour rendre compte de cette loi, l'hypothèse que nous avons proposée, et qui reçoit dès lors un appui nouveau, peut être énoncée brièvement ainsi : les cinq éléments azote, néon ([2]), argon, krypton et xénon sont toujours rencontrés ensemble dans la nature et suivant des rapports dont la constance est due : 1° Au *fait* qu'ils sont toujours et partout restés *libres*, parce que : *a. chimiquement inertes* (au point de vue des réactions géochimiques, l'azote se comporte comme un gaz pratiquement inerte); *b. stables*, et *c. gazeux* entre de larges limites de température et de pression. 2° A l'*hypothèse*, très vraisemblable, de l'uniformité approximative de leur distribution dans la nébuleuse génératrice du système solaire.

De plus, l'exception à la loi de constance présentée par l'hélium découle nécessairement du fait que ce gaz est l'un des résidus stables de la désintégration des corps radioactifs et que ceux-ci, quoique partout présents, sont fort inégalement répartis dans l'écorce terrestre.

([1]) On remarque, en outre, que la valeur la plus élevée (2,48), et qui surpasse notablement toutes les autres, est afférente au gaz très riche en anhydride carbonique de Soulzmatt. Or, nous établirons prochainement que les gaz de sources de cette catégorie présentent toujours une valeur très élevée pour le rapport argon-azote.

([2]) Nous rappelons qu'aucune détermination quantitative précise de cet élément n'a encore été faite dans les gaz naturels, en dehors de l'air atmosphérique.

5. Les considérations précédentes permettent d'étendre aux gaz de pétrole et aux gaz des mines de potasse une conclusion déjà formulée à propos des grisous que nous avons examinés ([1]), à savoir : que l'azote de ces gaz riches en hydrocarbures ne saurait être d'origine *organique*. C'est, selon nous, une portion de cet *azote brut, azote minéral*, disséminé partout dans la lithosphère et dont l'origine ou bien remonte à la formation des couches géologiques où on le rencontre (air fossile, Th. Schlœsing) ou est due à des courants gazeux souterrains ([1]).

6. Les gaz d'Alsace-Lorraine que nous venons d'étudier proviennent, pour sept d'entre eux, de gisements dont l'altitude est exactement connue. Or, si l'on examine, à ce point de vue, les différents rapports que nous avons indiqués ci-dessus, on voit que, sauf deux exceptions, *le rapport hélium-argon croît régulièrement et très vite en fonction de la profondeur* ([2]).

Nous pensons que la valeur élevée du rapport hélium-argon doit généralement caractériser un gaz d'origine profonde. Sachant, par ailleurs, que l'hélium est le témoin persistant de la présence actuelle ou ancienne d'éléments radioactifs, nous pouvons prévoir qu'il existe, dans les profondeurs de la terre, de notables quantités soit d'éléments radioactifs en voie de désintégration, soit de leurs ultimes produits stables [plombs isotopes et peut-être autres éléments ([3])]. Des sondages profonds effectués aux points où émergent des gaz naturels riches en hélium [à Santenay (Côte-d'Or), par exemple, où les gaz spontanés des sources contiennent 10 pour 100 d'hélium ([4])], auraient toutes chances de se montrer fructueux en résultats intéressants.

7. Les proportions élevées d'hélium trouvées dans les gaz des sources thermo-minérales de Péchelbronn (1,09 pour 100) et de Niederbronn (1,68 pour 100) posent le problème de la possibilité de relations géolo-

---

([1]) Ch. Moureu et A. Lepape, *Les gaz rares des grisous* (Op. cit.).

([2]) Cette relation qui n'est peut-être pas fortuite, ne saurait cependant être généralisée; ainsi, pour les grisous de Liévin, Anzin, Lens et Mons, dont les gisements sont voisins et situés sensiblement à la même profondeur (500^m), le rapport précédent varie de 15 à 31,095 (Ch. Moureu et A. Lepape, *ibid*). Les deux exceptions ci-dessus ne sauraient surprendre, car elles concernent des gaz recueillis dans des galeries de mine (Péchelbronn, puits n° I; Sarre-et-Moselle, puits n° V), où le gisement est moins bien défini que dans le cas de sondages; l'un d'eux est d'ailleurs un grisou.

([3]) La présence de masses importantes de ces éléments lourds pourrait rendre compte de la densité élevée des couches internes du globe (barysphère).

([4]) Ch. Moureu et A. Lepape, *Comptes rendus*, t. 155, 1912, p. 197.

giques entre ces gaz et les autres gaz français riches en hélium, dont la concentration géographique est si curieuse ([1]).

M. **Charles Moureu** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un livre que je viens de publier (chez Masson) sous le titre : *La Chimie et la Guerre*, *Science et Avenir*.

Cet Ouvrage comprend quatre parties :

I. La Chimie française et les problèmes de la guerre.

II. La Chimie allemande et les problèmes de la guerre.

III. La Chimie et les leçons de la guerre.

IV. Éléments et conditions de la grandeur nationale. La Science et l'avenir.

Dans les deux premières parties, j'ai tâché de faire apparaître le rôle considérable de la Chimie dans l'activité guerrière.

Ayant ensuite établi comment, dans l'un et l'autre camp, le problème chimique avait été vital, j'en ai déduit les conclusions que nous imposent, pour l'avenir, les leçons de la guerre : nécessité d'assurer un bon recrutement des chimistes par un meilleur enseignement de la Chimie ; organisation de la recherche scientifique ; rajeunissement de notre Haut Enseignement et de nos Établissements de recherche ; nécessité des rapports de l'Industrie et de l'Agriculture avec l'Université, des techniciens avec les savants.

M'efforçant enfin de dégager, dans une vue d'ensemble, les facteurs généraux de la grandeur nationale, j'ai montré, en trois Chapitres : *L'énergie potentielle de la France* — *La puissance de la Science* — *L'évolution nécessaire de l'esprit public en France*, ce que nous pouvons faire si nous savons nous organiser et donner à la recherche scientifique et à la méthode scientifique le rôle capital qui leur revient.

Je souhaite que ce livre exerce en quelque mesure, dans notre pays, l'action en vue de laquelle il a été conçu et écrit.

COMMISSIONS.

MM. **Picard** et **Appell**, pour la Division des Sciences mathématiques; **Bouvier** et **Moureu**, pour la Division des Sciences physiques; **Carpentier**

([1]) Ch. Moureu et A. Lepape, *Comptes rendus*, t. 155, 1912, p. 197.

et Tisserand, Académiciens libres, sont élus membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats à la succession de M. *Adolphe Carnot*.

CORRESPONDANCE.

M. le Président transmet l'invitation adressée à l'Académie par S. A. S. le prince Albert de Monaco, d'assister, le 11 décembre prochain, à l'inauguration de l'*Institut de Paléontologie*.

M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts invite l'Académie à désigner un de ses Membres qui occupera, dans la seconde Section de la Commission technique de la *Caisse des recherches scientifiques*, la place vacante par le décès de M. *Armand Gautier*.

M. Desgrez prie l'Académie de vouloir bien le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Division des Académiciens libres, par le décès de M. *Adolphe Carnot*.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Principes usuels de Nomographie avec application à divers problèmes concernant l'artillerie et l'aviation*, par M. d'Ocagne.

2° *Précis de Physique* (Introduction à une deuxième étude de la Mécanique et de la Physique), par Marcel Boll. (Présenté par M. A. Haller.)

3° *Cours de Chimie* (Lois générales, Métalloïdes) à l'usage des candidats aux grandes écoles, par Marcel Boll. Préface de Georges Darzens. (Présenté par M. A. Haller.)

MAGNÉTISME. — *Sur la variation thermique du coefficient d'aimantation de quelques chlorures et d'un oxyde anhydres à l'état solide, et la théorie du magnéton*. Note de M. **Ph. Théodoridès**, présentée par M. J. Violle.

L'investigation thermomagnétique des sulfates anhydres a fait l'objet d'une précédente Note (¹). La même méthode de mesure et la même disposi-

(¹) *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 715.

tion des appareils ont été employées à l'étude des trois chlorures manganeux, cobalteux et nickeleux et du protoxyde de manganèse.

La correction du magnétisme de la suspension et du diamagnétisme de l'anion ont été faites. Les valeurs absolues sont rapportées au coefficient d'aimantation de l'eau à 20° C., égal à $-0,720.10^{-6}$, par l'intermédiaire du même étalon de pyrophosphate de manganèse.

Dans des intervalles thermiques de plusieurs centaines de degrés, la variation du coefficient d'aimantation des chlorures et de l'oxyde étudiés, en fonction de la température, est exactement réversible et suit la loi de Curie généralisée :

$$\chi(T-\Theta)=C,$$

χ, coefficient d'aimantation spécifique;
T, température absolue;
Θ, point de Curie;
C, constante de Curie.

Dans le cas de Cl^2Mn, la variation thermique de $\frac{1}{\chi}$ est représentée par une seule droite réversible de 0° à 575°. La droite analogue de Cl^2Co présente un coude réversible à 325°. Au delà de cette température, le graphique est légèrement concave du côté de l'axe des températures, mais la réversibilité subsiste jusqu'à 500°. Le graphique de Cl^2Ni présente deux parties rectilignes et réversibles, l'une de 0° à 130°, l'autre de 150° à 500°. Le graphique MnO se compose enfin de deux droites bien déterminées, formant un coude à 316°. L'ensemble du phénomène, de la température ordinaire jusqu'à 550°, est réversible.

	Constante de Curie moléculaire C_m.	Point de Curie Θ.	Constante du champ moléculaire $\lambda=\frac{\Theta}{C_m}$.	Nombre de magnétons n.
Cl^2Co (0° à 325°).....	3,151	+ 47,2	+ 14,99	24,96
Cl^2Ni (0 à 130).....	1,301	+ 77,6	+ 59,7	16,03
» (150 à 475).....	1,448	+ 37,8	+ 26,1	16,92
Cl^2Mn (0 à 575).....	4,097	+ 3,10	+ 0,756	28,45
MnO (0 à 316).....	3,808	−496	−130,0	27,43
» (316 à 550).....	3,534	−417	−118,0	26,43

Dans ce Tableau, le magnéton-gramme est, comme de coutume, pris égal à 1123,5 unités C. G. S.

Pour les chlorures cobalteux et nickeleux, les résultats sont donc conformes à la théorie du magnéton. Par contre, les trois déterminations de n relatives

au manganèse donnent des nombres fractionnaires. On peut remarquer cependant que les différences des moments atomiques de

	n.	Différence.
MnO (316°-550°)	26,43	
		1,00
» (0°-316°)	27,43	
		1,02
$MnCl^2$ (0°-575°)	28,45	

sont très voisines de 1 magnéton.

Il est remarquable que, pour tous les chlorures, la constante du champ moléculaire a le signe positif, contrairement à ce qui a été trouvé pour les sulfates. Il semble que le signe de cette constante dépend de la nature de l'anion du composé et nullement de son action. Un point de Curie réel aux très basses températures est donc à présumer pour les chlorures.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le pouvoir rotatoire des acides tartrique et malique en solution.* Note [1] de M. **R. de Mallemann**, présentée par M. Haller.

I. On sait depuis Biot [2] que les solutions aqueuses d'acide tartrique droit ont un pouvoir rotatoire qui varie beaucoup avec la concentration.

Le faisceau des courbes de dispersion (pouvoir rotatoire en fonction de la longueur d'onde), correspondant aux diverses concentrations possibles, a une allure caractéristique.

Le pouvoir rotatoire pour une couleur donnée est, d'après Arndsen [3], une fonction linéaire de la concentration. En solution étendue, toutes les rotations sont droites : la dispersion est normale. En solution concentrée, le pouvoir rotatoire diminue de plus de 50 pour 100 pour le jaune (raie D) et bien plus fortement encore pour le violet : la dispersion est anormale.

La température produit des modifications analogues : un accroissement de température équivaut à une dilution. Les courbes de dispersion ont sensiblement la même allure pour l'acide tartrique *fondu*, puis surfondu et ramené dans cet état à la température ordinaire [4]. Les rotations sont alors très voisines de zéro : elles deviennent même *négatives* pour l'extrémité violette du spectre. Des rotations négatives dans le bleu et le violet avaient déjà été observées par Arndsen [3] pour des solutions alcooliques.

Enfin Pribram [5] a montré que l'addition de benzine (et de certains autres liquides

---

(1) Séance du 4 octobre 1920.

(2) Biot, *Ann. Ch. Ph.*, 3e série, t. 10, p. 385.

(3) Arndsen, *Ann. Ch. Ph.*, 3e série, t. 54, p. 403.

(4) Bruhat, *Thèse, Paris*, 1914.

(5) Pribram, *Berichte*, t. 22, p. 6.

organiques) à des solutions d'acide tartrique droit conduisait à des pouvoirs rotatoires gauches *pour la raie* D.

II. Il nous a paru intéressant de compléter les observations que nous venons de rappeler par l'étude de la dispersion rotatoire des solutions alcools-benzéniques d'acide tartrique *droit*.

Dans toutes nos mesures, les radiations ont été repérées au moyen des raies principales de l'arc au mercure.

Nous n'indiquons ici qu'une seule série d'expériences :

Concentration de la solution (pour 100 en volume) : $c = 3,65$.
Solvant : Alcool à 96° additionné de 55 pour 100 de benzine.

	Pouvoirs rotatoires pour les raies.			
	$\lambda = 0^{\mu},578$.	$\lambda = 0^{\mu},546$.	$\lambda = 0^{\mu},492$.	$\lambda = 0^{\mu},436$.
$t = 21°$....	$[\alpha] = -6°,2$	$\alpha = -8°,4$	$\alpha = -14°,0$	$\alpha = -27°,6$

On voit que les pouvoirs rotatoires sont nettement gauches *pour toutes les couleurs* et que la dispersion est *normale*.

On remarquera la grandeur de cette dispersion $\frac{[\alpha]_{436}}{[\alpha]_{578}} = 4,45$: elle est d'ailleurs plus forte encore dans certaines solutions moins riches en benzine.

III. Nous avons eu l'occasion d'observer une nouvelle modification importante du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique en solution aqueuse.

La variation se produit en présence de certains *sels neutres d'acides forts*.

L'effet est particulièrement grand avec $CaCl^2$ (¹). Nous nous bornerons aujourd'hui à indiquer nos résultats relatifs à ce dernier sel.

Température (t).	Concentrations en $CaCl^2$ (en vol. p. 100) (c').	Concentrations en acide tartrique (en vol. p. 100) (c).	$[\alpha]_{578}$ des solutions d'acide tartrique pur de même concentration.	$[\alpha]_{\lambda}$ (raies du Hg) rapportés à l'*acide*. 0µ,578.	0µ,546.	0µ,492.	0µ,436.
°			°	°	°	°	°
19...	2,84	3,80	+14,7	+11,4	+12,2	+13,0	+10,8
17...	6,8*	8,40	+14,0	+ 5,5	+ 5,3	+ 4,2	+ 0,3
17...	13,5*	16,7	+12,6	− 2,9	− 4,2	− 8,4	−17,4
17...	14,2	19,1	+11,9	− 3,9	− 5,3	− 9,5	−19,4
17...	16,9	23,0	+11,0	− 9,0	−11,4	−17,2	−30,0
17...	27 *	33,4	+ 9,7	−18,4	−22,1	−30,8	−48,0
17...	39,7	37,6	+ 9,2	−38,1	−43,2	−58,3	−86,0
17...	48,8	30,3	+10,2	−45,3	−52,6	−70,0	−101,2

* Les chiffres ainsi marqués ne sont qu'approximatifs.

(¹) Ceci explique une ancienne observation de Pasteur : la solution obtenue en décomposant le tartrate de Ca *droit* par HCl lui avait donné une faible rotation *gauche* pour la raie D.

On remarquera : 1° que la dispersion d'abord anormale devient normale par addition d'une quantité convenable de sel; 2° que la valeur absolue de cette dispersion mesurée par le rapport $\frac{[\alpha]_{436}}{[\alpha]_{578}}$ prend pour certaines solutions des valeurs très fortes, mais décroît constamment à mesure que les $[\alpha]$ deviennent plus gauches et tend vers un ordre de grandeur tout à fait normal (dispersion d'un corps actif *pur*).

On sait que l'acide malique (gauche) présente des variations analogues à celles de l'acide tartrique, mais de sens inverse.

Nous avons vérifié :

1° Que l'addition de benzine à une solution alcoolique d'acide malique conduisait à des pouvoirs rotatoires *droits pour toutes les couleurs*, avec dispersion normale;

2° Que l'addition de $CaCl^2$ à une solution aqueuse du même acide conduisait à des pouvoirs rotatoires droits beaucoup plus grands, la dispersion restant toujours normale.

Température (t).	Concentration en acide malique (vol. p. 100).	$[\alpha]_\lambda$ rapportés à l'acide malique. 0μ,578.	0μ,546.	0μ,492.	0μ,436.
17°........	10,1	+ 8°,9	+ 10°,2	+ 13°,4	+ 20°,0
17°........	40,3	+ 33°,7	+ 38°,2	+ 49°,2	+ 66°,8

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dispersion de la réfraction des carbures d'hydrogène.* Note de M. **E. Darmois**, présentée par M. Haller.

Dans l'étude de certains mélanges de carbures d'hydrogène (essences de pétrole de diverses provenances), il peut être avantageux de connaître la proportion globale des carbures d'une certaine catégorie (saturés, cycliques, benzéniques, etc.). Dans ce but, on peut rechercher des constantes caractéristiques de chacune de ces classes de corps. C'est ainsi que la température critique de dissolution dans l'aniline (T. C. D.) a servi à MM. Chavanne et Simon pour l'analyse sommaire des essences [1]. J'ai été amené à étudier dans un but analogue la dispersion de réfraction.

La différence $\Delta n = n' - n$ des indices d'un carbure donné, pour deux couleurs C et C', est très variable d'une série à l'autre. D'autre part, dans une même série, Δn varie d'une façon régulière, augmentant quand le poids moléculaire augmente, dans le même sens que la densité du carbure. J'ai

(1) Chavanne et Simon, *Comptes rendus*, t. 168, 1919, p. 1111, et t. 169, p. 70.

été amené ainsi à examiner le quotient $\frac{\Delta n}{d}$, où d désigne la densité du carbure, prise à la même température que l'indice. Sans être rigoureusement constante pour tous les carbures d'une classe donnée, cette quantité, que nous pourrons appeler *dispersion spécifique*, présente des régularités qui permettent d'envisager son emploi dans certaines applications.

Les indices ont été pris dans la littérature existante, déjà volumineuse. Malheureusement, un grand nombre de mesures sont à rejeter. Si l'on cherche en effet à construire la courbe de dispersion de la substance, on constate que, dans beaucoup de cas, cette construction est impossible; les points ne se placent pas sur une même courbe. L'irrégularité des points obtenus est particulièrement saisissante quand on porte en abscisse $\frac{1}{\lambda^2}$ et en ordonnée n. On sait que, dans le spectre visible, on a, très approximativement, $n = a + \frac{b}{\lambda^2}$; les points doivent alors se grouper sur une droite [1]. Je n'ai retenu que les mesures qui donnent une courbe de dispersion régulière. De ce nombre sont les mesures de Brühl, Eykman, Perkin senior, Eisenlohr, Auwers, etc. [2]. Ces mesures ont été faites à des températures légèrement différentes; elles sont cependant directement comparables. On sait en effet que, quand la température varie, on a très approximativement $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$, donc $\frac{\Delta n}{d} = \text{const.}$ Les deux couleurs choisies sont les raies H_α et $H\gamma$; quelques interpolations graphiques ont été faites quand les observateurs avaient utilisé d'autres raies. J'avais surtout en vue les carbures figurant dans les essences (point d'ébullition inférieur à 150°). J'indique accessoirement quelques résultats concernant des carbures à point d'ébullition plus élevé. Il m'est impossible de transcrire ici toutes les données relatives à une série, j'indique seulement un carbure pris à titre d'exemple. Les indices ont été arrondis à quatre décimales, Δn évalué en unités de la quatrième décimale, $\frac{\Delta n}{d}$ évalué à une unité près.

Carbures saturés aliphatiques. — Exemple : Hexane normal C^6H^{14} (Eis. 16°,2).

d_4^t.	n_α.	n_γ.	Δn.	$\frac{\Delta n}{d}$.
0,6634	1,3750	1,3853	103	155

(1) On constate ainsi par exemple que plusieurs déterminations de Landolt et Jahn, utilisées pour le calcul des réfractions atomiques, sont inacceptables (voir en particulier les carbures gras non saturés).

(2) Les mesures antérieures à 1898 sont rassemblées dans le Recueil de Dufet. Pour les mesures postérieures, on trouvera une grande partie de la Bibliographie dans deux Mémoires d'Eisenlohr, *Sur un nouveau calcul des réfractions atomiques* (*Z. ph. Chemie*, 1911 et 1913), et dans les *Tables annuelles de constantes* (1910-1914).

Pour six carbures (Eis.) allant de C^5H^{12} à $C^{10}H^{22}$, Δn varie de 99 à 114, $\frac{\Delta n}{d}$ conserve au contraire la valeur 156 à 2 unités près (sans aucune allure systématique).

Les mesures manquent pour les carbures supérieurs; on possède des mesures d'Eykman relatives aux raies H_α et H_β pour des carbures allant jusqu'à $C^{32}H^{66}$; on a $\frac{n_\beta - n_\alpha}{d} = 98$, *à une unité près*, de C^5 à C^{32}.

Carbures saturés cycliques. — Exemple : Cyclohexane C^6H^{12} (Eis. 16°,1). Les mêmes constantes sont :

0,7808 1,4259 1,4377 118 151

Pour neuf carbures allant de C^5H^{10} à $C^{10}H^{20}$, le nombre moyen est 154 avec *variations de 3 unités.*

Pratiquement, pour ces deux classes de carbures saturés, la dispersion spécifique est la même : 155 à 2-3 unités près.

Carbures non saturés cycliques (une double liaison). — Exemple : Méthylcyclohexène C^7H^{12} (Auw. 18°,5) :

0,8115 1,4474 1,4629 155 191

Trois carbures, C^7, C^8 et C^9, donnent 190 (2 unités près).

Carbures non saturés aliphatiques (une double liaison). — Exemple : Amylène C^5H^{10} (B. 20°).

0,6476 1,3733 1,3859 126 194

Quatre carbures, de C^5 à C^8, donnent des nombres oscillant autour de 190. La dispersion spécifique serait la même dans les deux séries précédentes.

Carbures non saturés aliphatiques (deux doubles liaisons). — Exemple : Méthylhexadiène C^7H^{12} (Auw. 17°,3).

0,7277 1,4207 1,4374 167 230

Cinq carbures, C^5, C^6, C^7, donnent des nombres analogues : 225 à 4-5 unités près.

Carbures benzéniques. — Exemple : Benzène C^6H^6 (Hubbard 25°) :

0,8738 1,4933 1,5201 268 307

Le toluène (C^7H^8) et les trois xylènes (C^8H^{10}) donnent des nombres voisins avec une décroissance semblant systématique. Valeur moyenne 300.

Si l'on tient compte du fait que les divergences entre les différentes mesures effectuées sur un même corps sont parfois assez grandes ([1]), on voit que la dispersion spécifique se révèle comme approximativement constante dans une série donnée, au moins pour les carbures que l'on peut rencontrer dans les essences de pétrole. La détermination de cette constante exigera la connaissance de deux indices et d'une densité, pris à la même température, d'ailleurs quelconque.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Réactions microchimiques de l'acide iodique.* Note ([2]) de M. A. BOLLAND.

Les réactions microchimiques de l'acide iodique n'étaient pas connues jusqu'à présent. Les résultats d'études, se rapportant à ce sujet, sont décrits ci-dessous; je les ai obtenus avec des solutions aqueuses d'acide iodique solide.

1. *La réaction avec* $Tl(NO^3)$. — Dans la première phase de la réaction se forment des aiguilles qui, observées macroscopiquement, sont blanches et, observées microscopiquement, paraissent noires. Dans la seconde phase de la réaction elles sont réunies en croix, simples, doubles ou multiples (cristaux filiformes). L'aspect microscopique est en général celui des microcristaux de l'iodure de pallad-ammonium ([3]). On y rencontre souvent des cristaux groupés en croix (et ils sont caractéristiques), à branches rigides. La grandeur moyenne de ceux qui sont enchevêtrés est 40^{μ}. La concentration suffisante (dilution admissible) pour obtenir des précipitations utiles est de 1 : 5000 (acide iodique : eau) ([4]).

2. *La réaction avec* $AgNO^3$. — Le produit de la réaction est amorphe. Il se dissout dans l'ammoniaque; après l'évaporation de l'ammoniaque on obtient des tablettes rhombiques, réunies par quatre ou six (le tableau

---

([1]) Pour le benzène, la dispersion spécifique varie de 298 à 388 (Dufet, benzène cristallisable).

([2]) Séance du 2 novembre 1920.

([3]) Les difficultés qu'on éprouve actuellement à Cracovie m'ont forcé de décrire exactement les résultats des réactions, au lieu d'en donner la photographie, et de me reporter aux figures des produits des réactions microchimiques qui sont déjà connus et reproduits dans les manuels de microchimie.

([4]) Les limites de sensibilité ci-après indiquées sont obtenues : *a*, en employant les réactifs solides; *b*, à la température ordinaire; *c*, en accélérant la réaction par le frottement avec un fil de verre.

microscopique est semblable au tableau des microcristaux d'oxalate de manganèse). Plusieurs minces tablettes se groupent aussi en étoiles. Ces tablettes simples sont incolores; leurs groupements sont sombres et atteignent en grandeur jusqu'à 100$^{\mu}$. Dilution admissible 1:5000.

3. *La réaction avec* $BaCl^2$. — $BaCl^2$ précipite des aiguilles droites ou courbées, unies en général en faisceaux, qui se groupent par deux ou par quatre. En outre on rencontre dans ce tableau toutes les formes cristallines (spécialement des squelettes), que donne le phosphate ammoniaco-magnésien. La grandeur va jusqu'à 300$^{\mu}$. Dilution admissible 1:2500.

4. *La réaction avec* $Sr(CH^3COO)^2$. — Avec $Sr(CH^3COO)^2$ on obtient des aiguilles et des prismes minces, groupés en boules ou réunis parallèlement en faisceaux; ceux-ci sont groupés par deux ou par quatre, souvent en forme de croix; leur grandeur atteint 100$^{\mu}$. Sur le bord de la goutte d'essai cristallisent des lamelles incolores, des hexagones, des deltoïdes. Des solutions très concentrées se déposent de gros cristaux enchevêtrés; ils présentent la forme d'un X ou d'une corne ramifiée (grandeur jusqu'à 150$^{\mu}$); au microscope, les cristaux minces sont incolores; les conglomérats paraissent sombres. Dilution admissible 1:300.

5. *La réaction avec* $Ca(CH^3COO)^2$. — On obtient des octaèdres incolores, dont l'extinction entre les nicols croisés démontre qu'ils appartiennent au système monoclinique. Ils sont isolés ou groupés en étoiles. On rencontre souvent des lamelles, rarement des combinaisons de prismes avec des octaèdres. Dans les solutions étendues cristallisent des squelettes de cristaux. Les solutions concentrées fournissent un précipité amorphe d'abord, qui devient vite cristallin. Grandeur moyenne 150$^{\mu}$. Dilution admissible : 1:300.

6. *La réaction avec* RbCl. — Les solutions d'acide iodique donnent avec RbCl des tablettes rectangulaires. Ces tablettes portent très souvent une ou deux troncatures; elles ont en conséquence l'aspect de pentagones (il y en a de deux sortes, une à deux angles droits, l'autre à trois angles droits), ou des hexagones (à deux angles droits). Ces tablettes sont incolores, elles se distinguent par une forte réfringence; entre les nicols croisés elles restent sombres. La grandeur moyenne est 25$^{\mu}$, la dilution admissible est de 1:300.

Dans les solutions concentrées les réactions suivantes peuvent servir : avec $CsSO^4$, l'acide iodique donne différentes formes cristallines, incolores, réfractant fortement la lumière, à savoir des lamelles rectangulaires, deltoïdales, hexagones, octogones; les plus caractéristiques sont les lamelles

hexagones ou octogones, très réfringentes, semblables aux lamelles du Rb^4CdCl^6. Souvent apparaissent aussi des formes en rosettes. La grandeur moyenne est 50^μ-80^μ. Dilution admissible 1:80.

Avec le chlorure potassique on obtient des prismes et des tablettes hexagones, incolores, souvent réunis entre eux; ils se comportent entre les nicols croisés comme des cristaux anisotropes. Les prismes ont en moyenne une longueur de 80^μ et 50^μ de largeur. Dilution admissible 1 : 60.

Avec l'acétate sodique on obtient des octaèdres, des prismes et des combinaisons de ces deux formes, qui restent sombres entre les nicols croisés. Les prismes sont souvent réunis en cristaux filiformes. Leur grandeur moyenne est 25^μ, la dilution admissible 1 : 60.

L'ammoniaque concentrée précipite des tablettes incolores rectangulaires, souvent réunies en cristaux filiformes biréfringents. Leur grandeur moyenne est 40^μ. Dilution admissible 1 : 35.

Avec le chlorure de manganèse on obtient des agrégats ronds, se composant d'une grande quantité d'aiguilles, qui polarisent entre les nicols croisés. Vus au microscope ces agrégats sont d'une couleur vert gris (macroscopiquement blancs); ils sont isolés ou unis par deux. Leur grandeur moyenne est 25^μ. Dilution admissible 1 : 20.

La réaction avec le chlorure de cadmium et avec le sulfate de zinc n'est pas microchimiquement applicable, parce que les précipités sont amorphes.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la décomposition catalytique de la solution alcaline d'hypobromite de soude par le sulfate de cuivre. Action antagoniste de l'iode.* Note de M. P. **Fleury** (¹), présentée par M. Charles Moureu.

On connaît depuis fort longtemps l'action exercée par certains sels métalliques (Ni, Co, Cu), même à l'état de traces, sur les hypochlorites et les hypobromites, action qui se manifeste par un dégagement d'oxygène.

L'emploi si fréquent à l'heure actuelle de la solution alcaline d'hypobromite de soude pour le dosage de l'urée et la constatation faite par nous de la présence du cuivre dans certains échantillons de lessive de soude nous ont amené à examiner la sensibilité des solutions d'hypobromite à l'action destructive du cuivre. Cette sensibilité fut trouvée considérable.

(¹) Un Mémoire détaillé paraîtra, sous le même titre, dans un autre recueil.

De plus, nous fûmes assez heureux pour découvrir un remède à ce mal qui risquait de compromettre la validité des dosages de petites quantités d'urée par l'hypobromite, vu la difficulté d'avoir la certitude d'éviter toute trace de cuivre. En effet, l'addition d'une petite quantité d'iode nous a permis d'obtenir très simplement des solutions qui, même en présence de cuivre, présentent, au point de vue du dégagement d'oxygène, une stabilité au moins aussi grande qu'une solution témoin non additionnée de cuivre.

Technique. — Pour pouvoir préparer extemporanément et rapidement des solutions d'hypobromite de composition constante, nous employons d'une part une solution de soude diluée et de l'autre une solution de brome dans le bromure de potassium que nous mélangeons à volumes égaux au moment de l'emploi.

Voici les formules de ces deux solutions :

Solution A.

Lessive de soude	55^{cm^3}
Eau (q. s. p. f.)	100^{cm^3}

Solution B.

Brome	$8^{cm^3},5$
Bromure de potassium	50^{g}
Eau	80 à 82^{cm^3}

Pour nous rendre compte des transformations qui se produisaient dans nos solutions d'hypobromite, nous dosions successivement :

a. La somme : hypobromite $BrONa$ + bromate BrO^3Na;

b. L'hypobromite seul;

c. Le bromate seul.

Le dosage du *brome actif* (somme hypobromite + bromate) est, pour le but que nous poursuivions, le plus intéressant, car toute diminution du titre en *brome actif* ne peut s'expliquer, dans les conditions où nous opérions, que par une perte d'oxygène à l'état gazeux, par suite d'une transformation de l'hypobromite en bromure selon la réaction

$$2\,NaOBr = 2\,NaBr + O^2.$$

La diminution du *brome actif* en fonction du temps nous permet donc d'évaluer le dégagement d'oxygène. Les deux autres dosages servent comme contrôle du premier et de plus nous ont permis de nous rendre compte que le dégagement d'oxygène était dû à l'hypobromite et non au bromate.

Le calcul montre, en utilisant la réaction mentionnée plus haut, que

toute perte du *brome actif* correspondant à 1^{cm^3} de solution $\frac{N}{10}$ d'iode doit se traduire par un dégagement de $0^{cm^3},56$ (en chiffres ronds) d'oxygène gazeux.

Influence de quantités variables de cuivre. — Dans le but d'obtenir une évolution plus rapide de la réaction, nous avons fait nos expériences à la température de 36°-37°.

Nous opérions sur 20^{cm^3} d'hypobromite additionné de doses variables de sulfate de cuivre.

Nos résultats sont consignés dans le Tableau ci-dessous. Les chiffres représentent l'oxygène dégagé en centimètres cubes d'oxygène gazeux pour 10^{cm^3} de la solution.

Au début de l'expérience, 10^{cm^3} de la solution correspondaient à environ 160^{cm^3} de solution $\frac{N}{10}$ d'acide arsénieux et étaient, par conséquent, capables de dégager au maximum $89^{cm^3},6$ de gaz oxygène.

Cuivre (exprimé en Cu métal.) pour 1000^{cm^3} de sol. d'hypobromite.	Oxygène dégagé (exprimé en centimètres cubes de gaz) par 10^{cm^3} de solution d'hypobromite au bout de		
	1 jour.	2 jours.	4 jours.
mg	cm³	cm³	cm³
0,00	0,14	0,70	1,10
0,25 $\frac{1}{4000000}$	1,26	1,97	3,36
1,25 $\frac{1}{800000}$	3,08	5,96	8,68
2,50 $\frac{1}{400000}$	8,40	13,72	21,38
10,00 $\frac{1}{100000}$	38,37	54,32	61,60

Ces chiffres montrent la sensibilité vraiment considérable de l'hypobromite à l'action catalytique du cuivre. C'est ainsi qu'à la dose de $\frac{1}{100000}$, au bout de 24 heures à 36°-37°, l'hypobromite est décomposé dans une proportion d'environ 42 pour 100 et il est évident que ce chiffre serait encore plus considérable si, d'une façon concomitante, l'hypobromite ne se transformait pas en bromate en échappant par le fait même à l'action destructive du cuivre. Et il est encore possible de mettre cette action en évidence dans une solution qui ne contient que 1^g de cuivre pour 4^{m^3} de liquide.

Influence de l'iode. — Nous avons constaté que la réaction destructive exercée sur l'hypobromite par le cuivre pouvait être totalement arrêtée par addition d'une quantité convenable d'iode, comme le montrent les expériences ci-après, où l'iode a été ajouté soit sous forme d'iodure, soit sous forme d'iodate.

	Oxygène dégagé (exprimé en centimètres cubes de gaz) par 10^{cm^3} de solution d'hypobromite au bout de		
	1 jour.	2 jours.	4 jours.
	cm^3	cm^3	cm^3
Témoin	0,56	1,40	1,68
Avec KI $\frac{1}{1000}$	0,28	0,56	0,56
Avec cuivre 10^{mg} par litre	38,37	54,32	61,60
Avec cuivre + KI	0,0	0,56	0,84
Avec cuivre + iodate de K $\frac{1}{1000}$	0,0	0,84	0,84

L'iode (ajouté sous forme d'iodure ou sous forme d'iodate) paraît donc entraver d'une façon radicale le dégagement d'oxygène à tel point que ce dégagement devient inférieur à celui de l'expérience témoin.

Nous avons constaté, en même temps, que cette addition n'avait aucune influence sur la transformation de l'hypobromite en bromate, qui a lieu exactement avec la même vitesse.

Comme conclusion d'ordre pratique, il nous paraît donc recommandable, dans le cas où l'on utilise la solution d'hypobromite pour le dosage de petites quantités d'urée, d'employer un réactif constitué par deux solutions conformes à la formule donnée au début de cette Note, en ajoutant à la solution A environ $\frac{1}{1000}$ d'iodure de potassium.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'isomérie éthylénique des styrolènes monobromés dans la chaîne latérale.* Note de M. **Charles Dufraisse**, présentée par M. Ch. Moureu.

I. On ne connaissait jusqu'à ce jour que deux styrolènes monobromés dans la chaîne latérale, et encore l'un des deux seulement paraissait avoir été obtenu à l'état pur. J'ai réussi à en isoler un troisième parfaitement distinct des deux précédents, dont j'ai dû, à cette occasion, approfondir l'étude.

a. Le premier de ces composés, que nous désignerons par la lettre A, a été obtenu par la décomposition de l'acide dibromohydrocinnamique (dibromure de l'acide cinnamique). La meilleure technique pour son obtention est celle qu'a décrite Nef [1] : action de la chaleur sur la solution aqueuse du sel sodique en présence du carbonate de sodium :

$$C^9H^8Br^2O^2 = C^8H^7Br + HBr + CO^2.$$

(1) Nef, *Lieb. An.*, t. 308, 1899, p. 267.

Après purification, par rectification puis par cristallisation, le produit se présente sous la forme d'une huile toujours légèrement colorée en jaune, possédant une odeur aromatique agréable, fondant à $+6^{\circ}$-$+7^{\circ}$ (chiffre déjà donné par les auteurs), bouillant à 107° sous 22^{mm}-23^{mm}; sa densité à 20° est de 1,422, et son indice de réfraction $N_D^{20^{\circ},5} = 1,6094$ (réfraction moléculaire trouvée 44,5, calculée 43,11).

b. Le second de ces corps, le composé B, ne paraît pas avoir été préparé par les divers auteurs dans un état de pureté satisfaisant. J'estime l'avoir obtenu plus pur que mes prédécesseurs sans pouvoir affirmer, toutefois, que je l'ai obtenu exempt de petites quantités de corps étrangers : l'extrême facilité avec laquelle s'oxyde à l'air cette substance ne m'a pas permis, en effet, de réaliser une purification par cristallisation à basse température et m'a ainsi privé du moyen de contrôler la parfaite pureté du produit ainsi obtenu. La technique adoptée est une variante du procédé donné par Nef (1) : ce procédé présente, en effet, d'importantes défectuosités, que l'on évite en opérant comme il suit : on fixe de l'acide bromhydrique HBr sur le phénylacétylène C^8H^6.

On fait arriver lentement un courant de gaz acide bromhydrique sec dans une solution acétique de phénylacétylène refroidie dans l'eau glacée et agitée énergiquement. On arrête le courant gazeux quand la proportion de HBr atteint 80 pour 100 de la théorie. On précipite le styrolène bromé de sa solution acétique par la glace, on le lave et on le rectifie dans le vide après dessiccation. Cette technique permet d'éviter la formation, en quantités notables, d'acétophénone et de dérivés polybromés.

Ce styrolène bromé est une huile jaunâtre, d'odeur aromatique, lacrymogène, fondant à -43°, bouillant à 71° sous 7^{mm}-8^{mm}; sa densité à 20° est de 1,406 et son indice de réfraction $N_D^{19^{\circ},5} = 1,5881$ (réfraction moléculaire trouvée 43,8; calculée 43,11).

c. Le troisième styrolène bromé, composé C, inconnu avant les présentes recherches, s'obtient par l'action, à chaud, de la soude caustique pulvérisée sur la bromobenzalacétophénone, composé obtenu lui-même par soustraction de HBr au dibromure de benzalacétophénone (2). La molécule de bromobenzalacétophénone se scinde en styrolène bromé et en acide benzoïque :

$$C^{15}H^{11}OBr + NaOH = C^8H^7Br + C^7H^5O^2Na.$$

(1) Nef, *loc. cit.*, p. 271.

(2) Vislicenus, *Lieb. Ann.*, t. 308, 1899, p. 226.

Dans cette réaction il se fait, en outre, une notable quantité de phénylacétylène, que l'on sépare par rectification sous pression réduite. Le styrolène bromé est ainsi obtenu directement à l'état de pureté, ce que l'on vérifie en le soumettant à une purification par cristallisation dans l'alcool méthylique : le point de fusion du produit ne change pas.

Cette substance est une huile incolore, d'odeur empyreumatique, fondant de $-8°$ à $-7°$, bouillant à 71° sous 6mm-7mm; sa densité à 20° est 1,426, et son indice de réfraction $N_D^{22°,5} = 1,5990$ (réfraction moléculaire trouvée 43,9; calculée 43,11).

II. Le problème de la constitution de ces trois styrolènes bromés peut être résolu par la stéréochimie. Le raisonnement comporte trois points :

1° Tout d'abord, les trois corps sont distincts chimiquement les uns des autres : en effet, le mélange à parties égales de deux quelconques d'entre eux fond à une température plus basse que la température de fusion du plus fusible des deux.

2° Tous les trois portent leur atome de brome dans la chaîne latérale; en effet, sous l'action de la potasse alcoolique, ils perdent tous les trois une molécule d'acide bromhydrique en donnant du phénylacétylène.

3° Ces trois styrolènes monobromés dans la chaîne latérale sont les seuls que laissent prévoir les théories stéréochimiques : deux d'entre eux correspondent à la formule

(I) $C^6H^5 - CH = CHBr$

(styrolènes ω bromés) et sont isomères stéréochimiques, l'autre correspond à la formule

(II) $C^6H^5 - CBr = CH^2$

(styrolène α bromé) qui ne comporte pas d'isomérie stéréochimique. Il suffit donc de rechercher parmi les trois composés quels sont les deux qui sont isomères stéréochimiques, ils correspondront nécessairement à la formule (I) et le troisième devra se voir attribuer la formule (II). La fixation de deux atomes de brome fournit le renseignement cherché : les deux isomères correspondant à la formule (I) donnent, en effet, le même dérivé tribromé $C^6H^5 - CHBr - CHBr^2$, tandis que le composé de formule (II) donne un dérivé tribromé différent du précédent $C^6H^5 - CBr^2 - CH^2Br$. En faisant réagir deux atomes de brome sur chacun des composés A, B et C, on constate que A et C fournissent le même dérivé tribromé (fus. = 37°-38°), corps précédemment signalé par divers auteurs, tandis

que B fournit un dérivé tribromé sous la forme d'une huile incolore, non distillable sans décomposition, et qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool méthylique, fond à $+5°$-$+6°$ (densité à $20° = 2,092$, indice de réfraction $N_D^{22°} = 1,6421$). Ce dérivé tribromé, dont la purification est particulièrement laborieuse, n'avait pas été encore décrit.

Les corps A et C sont donc stéréoisomériques et correspondent à la formule $C^6H^5 - CH = CHBr$; le composé B a pour formule

$$C^6H^5 - CBr = CH^2.$$

Cette méthode de détermination de la constitution, basée sur la stéréochimie, offre une sécurité plus grande que tout autre, basée sur des substitutions de groupements, car elle est à l'abri des erreurs que peuvent parfois occasionner certaines migrations survenant au cours des réactions.

Il y a lieu d'ajouter que les résultats établis ci-dessus sont d'accord avec les constitutions admises, en dernier lieu, par les auteurs, en ce qui concerne les composés A et B.

PALÉONTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence des genres* Gangamopteris *M'Coy et* Schizoneura *Schimper et Mougeot, dans les grès de l'Ankazomanga* (sud de Madagascar). Note de M. **P.-H. Fritel**, présentée par M. Costantin.

M. Perrier de la Bathie a fait parvenir, ces temps derniers, au Muséum, un certain nombre d'échantillons de grès provenant de la rive droite de l'Ankazomanga, au sud de l'Onilahy (sud-ouest de Madagascar). Ces grès contiennent de nombreuses empreintes végétales se rapportant, pour la plupart, au genre *Gangamopteris* et plus particulièrement à deux espèces : *G. major* Feism., et *G. cyclopteroides* Feism., considérées comme caractéristiques de la partie inférieure du Permien. Elles sont accompagnées, en outre, par des restes qui dénotent l'existence incontestable du genre *Schizoneura*.

Le *Gangamopteris major* est représenté dans les grès de l'Ankazomanga par des frondes absolument conformes à celles figurées par Feismantel [1].

D'autres empreintes, et ce sont les plus nombreuses, peuvent être compa-

(1) Ott. Feismantel, *The fossil Flora of the Gondwana system*, vol. 3 (*Lower Gondwana*) [*Mem. of Geol. Survey of India-Paleontologia Indica* (Calcutta, 1881), pl. XVI, fig. 1-2].

rées aux frondes du *Gangamopteris cyclopteroides*, ainsi qu'à quelques-unes des nombreuses variétés de cette espèce. C'est ainsi qu'en dehors de la forme typique [1], j'ai pu reconnaître la présence des variétés : *subauriculata* Feism., *acuminata* Feism., *attenuata* Feism. et *cordifolia* Feism.; la première étant très commune, alors que les trois autres paraissent moins répandues.

La présence des *Gangamopteris major* et *cyclopteroides* dans les grès de l'Ankazomanga est intéressante à signaler; elle semble devoir faire attribuer ces grès au Permien inférieur. En effet, ces deux espèces, d'après Feismantel, seraient cantonnées dans les couches charbonneuses de Karharbari, du groupe de Talchir, à la base même du système de Gondwana. L'une d'elles, le *G. cyclopteroides*, se retrouve en outre :

1° En Afrique australe, dans les grès intercalés dans des schistes de Kimberley; 2° au Brésil, dans les gisements houillers de la province de Rio Grande do Sul; 3° en République Argentine, dans la province de San Luis, à Bajo de Velis; 4° en Australie, dans les New-Castle beds et Bacchus Marsh sandstone de Victoria, formations productrices de houille, et qui, toutes, sont le plus souvent classées dans l'étage Artinskien, à la limite des termes moyen et supérieur du système anthracolitique.

Le genre *Gangamopteris* est entièrement nouveau pour la flore fossile de Madagascar. Le genre *Schizoneura* ne s'y était rencontré, jusqu'ici, qu'à un niveau beaucoup plus élevé de la série stratigraphique et plus au Nord; dans le Sud, le genre *Glossopteris*, seul, avait été signalé [2].

En résumé, l'examen des matériaux recueillis, sur l'Ankazomanga, par M. Perrier de la Bathie, conduit aux constatations suivantes :

1° Existence, dans le Permien de Madagascar, d'un niveau inférieur à celui dont M. Boule a jadis reconnu la présence dans la vallée de la Sakamena, au sud de l'Onilahy.

2° Présence, dans le sud-ouest de l'île, des genres *Gangamopteris* et *Schizoneura* qui n'y avaient pas encore été signalés. Le premier de ces deux genres étant représenté par deux espèces : *G. major* et *G. cyclopteroides*, caractéristiques d'un niveau, habituellement riche en houille, qui établit la

---

(1) Ott. Feismantel, *loc. cit.*, vol. 3, pl. VII, fig. 1-2, et vol. 4, pl. VI A, fig. 1-2.

(2) Représenté par une espèce : *G. indica* Schimper, qui atteint son maximum de développement dans le Permien moyen. — Voir Marcellin Boule, *Sur l'existence d'une faune et d'une flore permiennes à Madagascar* (*Comptes rendus*, t. 146, 1908, p. 502).

transition entre le Carbonifère proprement dit et le Permien, correspondant ainsi au terme moyen du Système anthracolitique.

3° La présence de ces deux espèces et du genre *Schizoneura* dans les grès de l'Ankazomanga constitue un nouveau trait d'union géographique entre la flore de l'hémisphère oriental et celle de l'hémisphère occidental à l'époque artinskienne.

PHARMACODYNAMIE. — *Observations sur les propriétés des substances lacrymogènes et sur la mesure de leur activité.* Note de M. **Gabriel Bertrand**, présentée par M. Roux.

Dans une Note publiée tout récemment au nom de J. Bongrand et au sien, M. Ch. Dufraisse a décrit le principe et donné quelques résultats d'une méthode de mesure du pouvoir lacrymogéne établie par eux en 1915-1916 [1]. Le principe de cette méthode est le même que celui de la méthode dont je me suis servi, antérieurement à cette époque, dans une étude systématique des propriétés irritantes [2] des substances minérales et organiques. C'est d'ailleurs au cours de cette étude que j'ai reconnu à certaines substances une action très différenciée, presque spécifique, sur les annexes de l'œil, action que j'ai proposé de qualifier de lacrymogène [3]. En raison de ses applications particulières, je n'avais pas cru devoir présenter cette étude à l'Académie, mais la Note de MM. Dufraisse et Bongrand m'incite à présenter au moins quelques observations d'intérêt physiologique.

Les substances lacrymogènes déterminent, lorsqu'elles arrivent au contact de la muqueuse oculaire, même à l'état de vapeurs très diluées, une sensation de picotement plus ou moins vive, bientôt suivie, par réflexe défensif, d'un écoulement de larmes. Si la concentration est suffisante, le picotement devient assez intense pour obliger, sans résistance possible, à fermer complètement les paupières. Un homme atteint de la sorte est mis, tant qu'il reste dans l'atmosphère active, dans l'impossibilité absolue de combattre.

---

(1) *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 617.

(2) Appelées aussi agressives.

(3) J'ai formé ce mot en apposant une racine latine (de *lacryma*, larme) à une racine grecque (de *gennân*, produire), sans me préoccuper d'une règle habituelle, mais non obligatoire, de construction des mots; l'essentiel était alors de trouver un qualificatif commode et expressif.

Le minimum de concentration perceptible, ou concentration de seuil, ne dépend pas seulement, pour un même observateur supposé de sensibilité invariable, de la nature de la substance considérée; elle dépend encore, et d'une façon très importante, de la durée de l'observation. En outre, au voisinage du minimum, le picotement n'apparaît pas franchement, mais par ondes successives, séparées par des intervalles de repos; on perçoit d'abord une sensation très faible, très fugace, puis, un peu plus tard, une nouvelle sensation suivie d'une troisième, et ainsi de suite, allant toutes en augmentant de netteté, jusqu'à ce qu'enfin le picotement devienne assez précis pour être enregistré avec certitude. Il n'est pas possible, dans ces conditions, d'utiliser une concentration de seuil qui soit véritablement « la concentration la plus faible en produit agressif que les organes puissent déceler ». On est obligé de choisir une concentration de seuil relative et plus ou moins arbitraire, assez éloignée du minimum de concentration perceptible pour donner lieu à des sensations nettes. MM. Dufraisse et Bongrand n'indiquent pas les chiffres qu'ils ont adoptés comme concentrations de seuil, mais, pour des observations de 30 secondes, ces chiffres dépassent certainement les minima de concentrations perceptibles.

Toutes les substances lacrymogènes ne se comportent pas exactement de la même manière. Il y en a, comme la chloropicrine, qui agissent, à condition, toutefois, que la dose ne soit pas trop infime, pour ainsi dire brusquement : la sensation douloureuse apparaît tout d'un coup assez forte et n'augmente que lentement d'intensité si l'on prolonge le séjour dans l'atmosphère irritante. Il y a d'autres substances, au contraire, comme la monochloracétone, dont l'action, aux doses comparables, est très progressive et exige, en quelque sorte, une plus longue période d'incubation. Cette différence ne s'explique pas par une simple différence de solubilité des deux types de substances dans le liquide aqueux qui imprègne la muqueuse oculaire, car la monochloracétone est justement, d'après mes expériences, beaucoup plus soluble dans l'eau que la chloropicrine (environ 80 fois) ([1]).

Le pouvoir lacrymogène, mesuré par le rapport inverse des poids de substances qui font apparaître le picotement des yeux après une même durée d'observation varie, dès lors, avec la longueur de l'observation, lorsque l'on passe d'un type de substance à un autre. Il augmente avec la

---

([1]) La plupart des substances lacrymogènes n'agissent sans doute pas directement sur les terminaisons nerveuses, mais après avoir subi une décomposition préalable. On comprend qu'une différence dans la vitesse de cette décomposition puisse intervenir dans le mode d'action apparente.

durée pour une substance du second type comparée à une substance du premier. L'augmentation est telle, dans le cas de la chloropicrine et de la monochloracétone, par exemple, que l'ordre des pouvoirs lacrymogènes est lui-même inversé. Tandis qu'après une durée d'observation de 30 secondes, la monochloracétone semble d'un tiers ou d'un quart environ moins active que la chloropicrine, après une durée de 3 minutes elle présente une activité à peu près double.

J'ajouterai, en terminant, que de nombreuses mesures faites par moi et par deux de mes collaborateurs, MM. Diénert et Sazerac, ont montré que la sensibilité de la conjonctive aux vapeurs lacrymogènes, un peu différente pour chaque observateur, variait pour tous dans le même sens avec les heures de la journée : la sensation de picotement et les larmes apparaissaient un peu moins vite, à doses égales, dans la matinée que dans l'après-midi.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Contribution à l'étude des indices d'enzymes du sang. Dosage de la catalase, de la peroxydase et de l'éthérase dans une goutte de sang.* Note de M. A. **Bach** et Mme **Sophie Zoubkoff**, présentée par M. Ch. Richet.

L'étude comparée des enzymes du sang à l'état normal et pathologique de l'organisme présente un très grand intérêt. Celle que nous proposons et qui constitue le premier pas vers l'établissement des indices d'enzymes du sang normal et pathologique, tout en étant suffisamment précise et expéditive, exige des quantités minimes de sang ($0^{cm^3},001$).

Par une piqûre à la pulpe du doigt, on fait sortir une goutte de sang que l'on aspire au moyen d'une pipette capillaire de 20^{mm^3} et transfère dans une fiole contenant 20^{cm^3} d'eau distillée. Pour chaque essai, on prend 1^{cm^3} de liquide hémolysé.

Dosage de la catalase. — Dans une fiole conique de 75^{cm^3}, on introduit 7^{cm^3} d'eau, 1^{cm^3} de sang dilué et 2^{cm^3} de peroxyde d'hydrogène à 1 pour 100 pur (*parfaitement neutre*) et, après avoir agité, on place la fiole à l'étuve à 37° pendant 30 minutes. Un essai témoin est fait dans les mêmes conditions avec 1^{cm^3} de solution sanguine préalablement chauffée à l'ébullition. Au bout du temps indiqué, on ajoute dans chaque fiole 3^{cm^3} d'acide sulfurique normal et l'on dose le peroxyde d'hydrogène non décomposé au moyen d'une solution décinormale de permanganate. La quantité de permanganate employée dans le titrage de l'essai témoin, moins celle employée dans le titrage de l'essai principal, indique la quantité de peroxyde décomposée par 1^{mm^3} de sang, c'est-à-dire fournit la mesure du travail de la catalase.

Dosage de la peroxydase. — Le sang chauffé à l'ébullition accélérant l'action oxydante du peroxyde d'hydrogène au même titre que le sang frais, certains auteurs nient l'existence d'une peroxydase animale et se bornent à attribuer à l'hémoglobine ou à ses dérivés les fonctions catalytiques assignées à la peroxydase végétale. Or il est facile de démontrer que, dans le sang, les deux fonctions, — celle de la peroxydase et celle de l'hémoglobine, — ne font que se superposer et peuvent être disjointes sans difficulté.

Dans un tube à essai étroit, on verse 7^{cm^3} d'eau, 1^{cm^3} d'une solution à 1 pour 1000 de gaïacol pur, 1^{cm^3} de sang dilué et 1^{cm^3} de peroxyde d'hydrogène à 1 pour 100. Le mélange prend peu à peu une coloration brun rouge qui atteint son maximum au bout de 15 minutes. Un essai témoin, opéré dans les mêmes conditions avec 1^{cm^3} de sang dilué et préalablement chauffé à l'ébullition, *reste parfaitement incolore*, la réaction de la peroxydase étant beaucoup plus sensible que celle de l'hémoglobine.

La quantité de gaïacol oxydée par la peroxydase du sang avec le concours du peroxyde d'hydrogène est dosée au moyen d'une échelle colorimétrique exactement calibrée. Comme terme de comparaison, nous employons un liquide dont la coloration correspond à celle du gaïacol oxydé et qui s'obtient en chauffant de l'albumine de blanc d'œuf (5^g), avec du chlorure de cobalt (2^g), en présence de soude caustique (10^g) dans 250^{cm^3} d'eau et filtrant. Le liquide dilué systématiquement (de 1 à 10) est introduit, à raison de 10^{cm^3}, dans des tubes étroits que l'on scelle à la lampe. Le calibrage de l'échelle ainsi obtenue se fait en oxydant, par un excès de peroxydase végétale et de peroxyde d'hydrogène, des solutions contenant de $0^g,0005$, à $0^g,001$ de gaïacol pur dans 10^{cm^3} et comparant les colorations au colorimètre muni d'un verre laiteux. Il est préférable d'opérer à la lumière constante d'une lampe électrique. La peroxydase végétale se prépare le mieux en faisant macérer 1^{kg} de raifort réduit en pulpe avec 500^{cm^3} d'eau, exprimant, filtrant, précipitant par 3 vol. d'alcool et redissolvant le précipité dans 500^{cm^3} d'eau. La solution additionnée de toluène se conserve indéfiniment. L'activité de la peroxydase employée était telle que 5^{cm^3} de sa solution mis en présence de 1^g de pyrogallol et de 15^{cm^3} de peroxyde d'hydrogène à 1 pour 100 dans 50^{cm^3}, ont fourni $0^g,363$ de purpurogalline cristallisée. Pour le calibrage de l'échelle, ainsi que pour tous les essais qui vont être décrits, la solution de peroxydase a été diluée au $\frac{1}{20}$.

Dosage de l'éthérase. — Pour transformer le dosage titrimétrique usuel de l'éthérase en dosage colorimétrique, nous avons mis à profit la propriété des éthers phénoliques de ne pas être oxydés par le système peroxydase-peroxyde d'hydrogène, alors que les phénols libres le sont très rapidement.

$0^g,2$ de sulfogaïacolate de potasse dans 7^{cm^3} d'eau sont introduits dans un tube étroit avec 1^{cm^3} de peroxyde d'hydrogène à 1 pour 100, 1^{cm^3} de solution de peroxydase étendue et 1^{cm^3} de sang au millième, et le tout est abandonné à la température ordinaire pendant 30 minutes. Au fur et à mesure que l'éther est dédoublé sous l'action de l'éthérase, le gaïacol mis en liberté est oxydé par la peroxydase et le peroxyde

d'hydrogène en présence. Un essai témoin est opéré en même temps et dans les mêmes conditions avec 1^{cm^3} de solution sanguine préalablement chauffée à l'ébullition.

Pour le dosage du gaïacol mis en liberté et oxydé, on se sert de la même échelle colorimétrique que pour le dosage de la peroxydase du sang. Pour la bonne réussite de l'opération, il convient de choisir la concentration de la peroxydase végétale de telle sorte que l'essai témoin accuse à peine une légère coloration. La quantité du gaïacol oxydé qui correspond à celle-ci est défalquée du nombre obtenu dans l'essai principal. On obtient ainsi la mesure du travail de l'éthérase exprimée en milligrammes de gaïacol oxydé par 1^{mm^3} de sang. La théorie de cette réaction sera discutée ultérieurement.

Le dosage des ferments dans le sang de l'un de nous (Bach) a donné, en moyenne de 40 observations faites en l'espace de 3 mois (mars, avril, mai 1920), les nombres suivants :

Catalase : $17^{mg},8$ H^2O^2 décomposé par 1^{mm^3} de sang (maximum 18,78; minimum 17,17).

Peroxydase : $0^{mg},121$ de gaïacol oxydé (maximum 0,153 ; minimum 0,096).

Ethérase : $0^{mg},131$ de gaïacol mis en liberté et oxydé (maximum 0,147; minimum 0,108).

La méthode qui vient d'être exposée a été mise en pratique dans quelques hôpitaux en vue d'élucider les variations du travail des ferments du sang au cours de diverses maladies et notamment dans les cas de fièvre typhoïde et de typhus exanthématique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence des radiations lumineuses sur un fixateur d'azote*. Note de **M. E. Kayser**, présentée par M. P. Viala.

L'influence des diverses radiations lumineuses sur les bactéries a déjà fait l'objet de nombreuses recherches; on constate tantôt une destruction complète du micro-organisme, perte du pouvoir chromogène, atténuation de la virulence, tantôt une exaltation de certaines propriétés, comme dans les expériences d'Engelmann avec le *Bact. photometricum*.

Nous avons étudié cette action avec l'*Azobacter agile*, caractérisé par la grande motilité, la formation de pigment et la fluorescence.

Les milieux de culture, ensemencés, étaient placés dans des verres colorés, exposés le long d'une fenêtre, à la lumière du jour, du 1er juillet au 20 octobre ; l'expérience a été faite à la température du laboratoire, dans une pièce où le soleil ne pénètre guère.

Sans méconnaître les modifications résultant de l'action lumineuse sur le milieu

de culture, on trouve une influence directe sur les propriétés du micro-organisme.

Le milieu mannité à 3,04 pour 100 additionné de sels et d'une minime quantité de carbonate de chaux était réparti entre des vases coniques, placés dans des conserves colorées; à l'œil nu déjà, on pouvait voir les changements de teintes allant du jaune brunâtre plus ou moins foncé (verres blanc, bleu, violet) au rouge brun (verre rouge), au jaune citron avec fluorescence (verres jaune, vert et noir); l'extrait obtenu montrait la disparition complète de la mannite dans les verres jaune, noir et vert; cet extrait était trois fois plus élevé pour le rouge et le bleu, cinq fois plus élevé pour le blanc et six fois pour le violet; tous ces derniers extraits présentaient la cristallisation caractéristique de la mannite; l'azote a été dosé par la méthode Kjeldahl dans le liquide et dans la masse microbienne recueillie sur filtre.

Couleur.	Azote du filtre.	Azote du liquide.	Azote total.
	mg	mg	mg
Noir	6,08	6,76	12,84
Blanc	8,10	4,54	12,64
Rouge	7,65	7,70	15,35
Jaune	7,32	10,74	18,06
Vert	6,36	6,42	12,78
Bleu	9,96	6,28	16,24
Violet	6,08	4,96	11,04

On voit qu'il existe un maximum pour la lumière jaune, un minimum pour la lumière violette; le poids des extraits nous renseigne déjà, d'une façon bien qu'approximative, très suffisamment sur la destruction de la mannite; on a trouvé par gramme de mannite décomposé pour le violet $8^{mg},59$ d'azote, pour le jaune $5^{mg},94$ et pour le noir $4^{mg},22$; dans le violet, le microbe a bientôt arrêté son action, tandis qu'il a agi avec les autres couleurs plus ou moins longtemps; or, on sait que l'intensité assimilatrice varie d'une façon continue avec l'âge du microbe, le moment considéré et le rapport trouvé entre l'azote fixé et l'hydrate de carbone détruit, ne fournit qu'un résultat moyen; dans le jaune, l'azote solubilisé était maximum.

Nous avons constaté des changements de teintes du même ordre avec une solution glucosée à 2,9 pour 100; les liquides des conserves jaune et verte présentaient seuls la couleur jaune citron.

Couleur.	Sucre disparu.	Azote du filtre.	Azote du liquide.	Azote total.	Azote par gramme de sucre brûlé.
	g	mg	mg	mg	mg
Blanc	0,566	2,771	1,258	4,03	7,115
Rouge	0,566	2,496	1,611	4,11	7,058
Jaune	1,289	6,681	2,594	9,28	7,195
Vert	1,539	7,585	2,987	10,57	6,899
Bleu	0,792	4,539	1,611	6,15	7,765
Violet	1,026	4,755	1,769	6,53	6,358

Nous constatons à nouveau le maximum d'azote assimilé avec les couleurs jaune et verte, correspondant au maximum de sucre disparu, et en même temps à la masse microbienne maxima recueillie sur le filtre. A cet égard on ne peut parler de proportionnalité mathématique (la masse du filtre pesait 71^{mg} dans le vert, 69^{mg} dans le jaune, 51^{mg} dans le violet et seulement 42^{mg} dans le rouge), car dans un phénomène biologique, beaucoup de facteurs interviennent d'une façon plus ou moins tangible; c'est dans le bleu que la quantité d'azote assimilé par gramme de sucre décomposé était maxima.

Ces essais montrent donc, à côté de l'influence de la radiation, celles de l'aliment hydrocarboné, de la masse microbienne; d'autre part on sait que l'âge du microbe, la concentration, la température peuvent intervenir.

Des essais en cours nous renseigneront sur le point de savoir si l'induction lumineuse peut conférer au fixateur d'azote des propriétés permanentes, donner lieu à de nouvelles races. On connaît, à cet égard, la remarquable adaptation des microbes aux antiseptiques, d'après les recherches de MM. Richet et Cardot; l'action de la lumière donne souvent naissance à la production d'antiseptiques dans le milieu et l'accoutumance du microbe à ces modifications pourrait lui faire acquérir des propriétés très favorables par l'assimilation azotée dans la grande pratique agricole; le chapitre de l'accoutumance des microbes aux conditions les plus variées est loin d'être clos.

BACTÉRIOLOGIE. — In vivo *comme* in vitro *les microbes passent à travers la paroi du filtre*. Note de M. **J.-Y. Heymans**, présentée par M. Charles Richet.

Lors de mes essais de vaccination antituberculeuse par bacilles virulents enfermés dans un sac de roseau, je constatai que, non pas immédiatement, mais au bout d'un certain temps, des bacilles se trouvaient en dehors du sac. Ce fait m'a ensuite amené à démontrer que, lors de la culture dans du bouillon de n'importe quel microbe à l'intérieur de n'importe quel filtre (sacs de roseau, sacs de collodion, filtres Pasteur, filtres en parchemin, ultra-filtres), toujours les microbes passent de l'intérieur du filtre à travers la paroi dans le milieu extérieur [*Sur la perméabilité des filtres, des ultra-filtres et des membranes dialysantes aux microbes* (*Arch. intern. de Pharmacodyn. et de Thér.*, vol. 22, 1912, p. 49)]. Tout en sachant que l'existence d'un

seul pore à diamètre microbien expliquerait les résultats de nos expériences, j'ai cependant émis l'hypothèse que les microbes passent à travers la paroi du filtre par des pores réellement plus petits qu'eux, parce qu'ils peuvent, à l'exemple des globules blancs en diapédèse, s'étirer en une forme de diamètre ultra-microscopique.

Pour contrôler cette interprétation, j'ai institué des expériences spéciales *in vivo* chez le lapin et voici comment :

Dans des sacs de roseau, dûment contrôlés et renfermant $0^{g},05$ de poudre sèche de pomme de terre, on introduit un bout de fil de 1^{mm}-2^{mm} chargé de spores de charbon, on ferme et l'on collodionne les deux extrémités du sac : celui-ci est introduit d'abord dans une capsule en gélatine et placé ensuite dans la cavité péritonéale du lapin. Au bout de 2 à 3 jours, tout lapin porteur d'un tel sac meurt par infection charbonneuse généralisée. Dans une deuxième série d'expériences, la préparation du sac de roseau étant terminée, on le saisit par le bout du fil d'une des deux ligatures et on le plonge dans du collodion simple ; après évaporation, on le saisit par le bout de fil de l'autre ligature, on le replonge dans le collodion et on laisse évaporer. J'ai aussi revêtu la paroi du sac de roseau, d'abord de deux couches continues de collodion ; j'ai porté ensuite le nombre de ces couches à 5, 10, 20, de sorte que finalement le sac de roseau était entouré d'une épaisse membrane de collodion. Ces sacs de roseau collodionnés, mis en une capsule de gélatine, étaient ensuite placés dans la cavité péritonéale du lapin : la mort est retardée davantagé, mais survient quand même, soit après 5, 10, 15 jours. Aucun animal ne survit. Comme les membranes formées par le collodion simple sont assez fragiles, j'ai, dans une troisième série d'expériences, pris du collodion riciné, dit élastique, dans lequel j'ai plongé le sac de roseau jusqu'à 30 fois, en laissant évaporer après chaque bain. Ces sacs, entourés ainsi d'une membrane de collodion élastique d'une épaisseur allant jusqu'à 1^{mm} et comprenant jusqu'à 30 couches concentriques, sont de nouveau placés dans le péritoine du lapin. Contre toute attente, la mort par infection charbonneuse généralisée, tout en étant retardée encore plus, survient ; la survie la plus longue a été de 30 jours ; aucun animal porteur d'un sac de roseau renfermant des spores de charbon, alors même qu'il fût collodionné au degré indiqué ci-dessus, n'a survécu.

Voilà les faits observés, suggestifs à divers points de vue, mais n'envisageons ici que la sortie des bacilles. Comme je me suis efforcé à ce qu'aucune fissure ne persiste ou ne se produise, à ce que le collodion, simple ou riciné, forme autour du sac de roseau une membrane absolument uniforme et absolument hermétique, on est bien obligé, semble-t-il, d'admettre que le sac de roseau collodionné, renfermant les spores de charbon, est absolument étanche pour les bacilles de charbon au moment d'être placé dans le péritoine du lapin, et qu'il ne peut pas posséder un seul pore par où les bacilles comme tels puissent passer. Nonobstant, après un intervalle ne

dépassant pas 30 jours, le bacille de charbon traverse la paroi du sac de roseau collodionné, et infecte l'animal. Après avoir pesé toutes les autres interprétations, j'arrive encore, comme pour les cultures *in vitro*, à cette conclusion que les microbes, ici le bacille de charbon, doivent germer et pousser à travers les pores des membranes sous une forme excessivement ténue ou ultra-microscopique, soit à ce degré de grandeur qui est permanent chez les virus invisibles ou filtrables. Ces nouvelles expériences confirment l'hypothèse de la diapédèse microbienne ultra-microscopique.

PARASITOLOGIE. — *Sur la multiplication endogène de* Chloromyxum truttæ *Léger. Myxosporidie biliaire de la Truite*. Note ([1]) de M. **Louis Léger**.

La multiplication endogène des Myxosporidies est loin d'être connue pour toutes les espèces et, en ce qui concerne les formes où elle a été signalée, les auteurs ne sont pas toujours d'accord sur le mode suivant lequel elle s'effectue. Ainsi, pour ne parler que des Myxosporidies des cavités (biliaire ou urinaire), Cohn décrit chez *Myxidium* du Brochet un bourgeonnement externe multiple, tandis que Laveran et Mesnil admettent une plasmotomie active des stades jeunes, comparables à celle signalée par Doflein et Erdmann chez *Chloromyxum Leydigi*. Cépède voit également une plasmotomie des stades jeunes chez *Myxidium Legeri* et Schrœder une plasmotomie des grands stades chez *Spheromyxa*. Enfin Georgevitch décrit chez *Myxidium gadi* une schizogonie binaire, et, chez *Ceratomyxa Herouardi*, la plasmotomie et le bourgeonnement interne et externe.

Cette diversité dans le mode de multiplication endogène suffit à montrer l'intérêt qui s'attache à suivre ce processus dans d'autres espèces, ce qui d'ailleurs n'est pas toujours facile, car il semble s'effectuer, au moins pour les espèces d'eau douce, pendant un temps très court de l'année, à la fin de l'hiver.

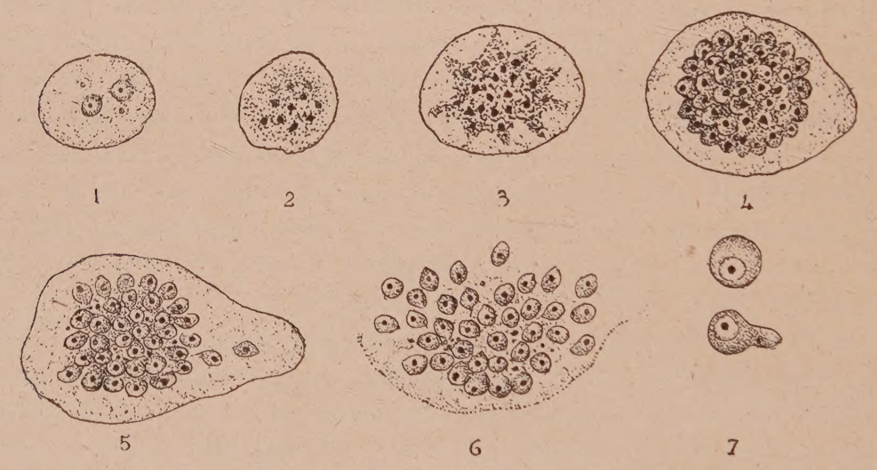
Un riche matériel provenant de Truites sauvages du Suzon en Dauphiné nous a permis de suivre la multiplication endogène chez *Chloromyxum truttæ* Léger, parasite de la vésicule biliaire. Dans cette espèce dont le faciès et les mouvements amiboïdes sont des plus caractéristiques, nous n'avons jamais observé de schizogonie binaire non plus que de plasmotomie. Par contre nous pouvons affirmer qu'une active multiplication endogène a lieu

([1]) Séance du 8 novembre 1920.

par une schizogonie multiple interne (endoschizogonie) mettant en liberté, d'un seul coup, par la destruction du corps résiduel du schizonte, une grande quantité de petits schizozoïtes uninucléés.

A l'état jeune, par exemple chez des stades de 10$^{\mu}$, les schizontes de *Ch. truttæ* sont déjà faciles à reconnaître à leur cytoplasma chromophile, leurs noyaux petits, semblables et déjà nombreux (*fig*. 2), tandis que les sporontes de même taille ont un cytoplasma clair avec des noyaux peu nombreux et de deux sortes (*fig*. 1). Laissant de côté ces derniers pour le moment, je décrirai seulement ici l'évolution des schizontes et la schizogonie.

Les schizontes grandissent en multipliant activement leurs noyaux qui restent à chromatine massive, et de taille trop petite pour en suivre les phénomènes mitotiques. En même temps, un cytoplasma chromophile se condense peu à peu dans la région centrale, de façon à envelopper tous les noyaux, tandis que le cytoplasme périphérique est clair et d'aspect alvéolaire (*fig*. 3).



Chloromyxum truttæ Léger : Fig. 1. Jeune sporonte. — Fig. 2 à 6. Jeune schizonte et schizogonie × 1500. — Fig. 7. Jeunes schizozoïtes × 2500.

A la fin de la croissance et de la multiplication nucléaire, il se constitue ainsi, à l'intérieur du schizonte primitif, une masse germinative interne ordinairement sphérique, qui montre bientôt autant de saillies qu'il y a de noyaux. Cette masse germinative, morulaire, à cytoplasme chromophile, va maintenant se comporter comme un véritable schizonte interne, pouvant atteindre jusqu'à 20$^{\mu}$ de diamètre, enfermé dans le corps de l'organisme primitif dont le plasma reste clair, vacuolaire, et, la plupart du temps,

sans éléments nucléaires visibles (*fig*. 4). Enfin les saillies nucléées s'individualisent complètement, donnant naissance à autant de schizozoïtes uninucléés dont le nombre semble dépasser une centaine chez les plus grands schizontes.

A ce moment il n'est pas rare de voir quelques schizozoïtes quitter déjà l'amas central et ramper dans la région périphérique claire et diffluente du générateur (*fig*. 5). Bientôt d'ailleurs l'enveloppe de celui-ci se liquéfie, mettant en liberté l'essaim de schizozoïtes qui s'éparpillent sous forme de petits éléments d'abord sphériques, de 2^{μ} à 3^{μ}, puis rapidement amæboïdes, piriformes (*fig*. 6). Chacun d'eux montre un cytoplasma homogène, assez fortement colorable, avec un noyau formé d'un corps chromatique central entouré d'un espace clair, sans membrane visible (*fig*. 7).

Nous ne saurions dire si cette génération agame peut se répéter ou si elle présente d'autres processus. Nous ne l'avons observée qu'à la fin de l'hiver et parfois avec une telle intensité qu'elle suffirait à elle seule à expliquer la quantité innombrable de sporontes qui, dans certaines truites ictériques, remplit presque complètement la vésicule biliaire.

La séance est levée à 16 heures trois quarts.

A. Lx.

ERRATA.

—

(Séance du 4 octobre 1920.)

Note de M. *R. Fosse*, Analyse qualitative de l'acide cyanique :

Page 635, ligne 10, *au lieu de* $CONH^2NH^3$, *lire* CONH, NH^3.
Page 636, ligne 18, supprimer *a*.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans les séances de septembre 1920.

Table de caractéristiques de base 30030 *donnant en un seul coup d'œil les facteurs premiers des nombres premiers avec* 30030 *et inférieurs à* 901800900, par Ernest Lebon. Tome I, fascicule 1. Paris, Gauthier-Villars, 1920; 1 vol. 28cm.

Rôle du manganèse en agriculture. Son influence sur quelques microbes du sol, par Dimitrie A. Claru. Paris, J.-B. Baillière, 1920; 1 vol. 25cm. (Présenté par M. Lindet.)

H. C. Orsted Naturvidenskabelige Skrufter, par Kirstine Meyer. Copenhague, Andr. Fred. Host, 1920; 3 vol. 31cm.

Atlas des régions pétrolifères de la France. Cartes des indices minéralogiques et toponymiques, par Paul Durandin. Paris, Société de Géographie, 1920; 1 vol. 33cm.

Les nouvelles théories alimentaires, par Raoul Lecoq. Paris, Vigot, 1920; 1 vol. 24cm.

T. N. B. et T. N. T. (Trinitrobenzene and Trinitrotoluene), par H. Kosteuitch. Londres, Wm. Macnab, 1919; 1 vol. 21cm.

The Hardwoods of Australia and their Economics, par R.-T. Baker. Sydney, William Applegate Gullick, 1919; 1 vol. 31cm.